

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им В. И. Ульянова-Ленина

На правах рукописи

ЮЛЬМЕТОВ Айдар Рафаилович

**СТРУКТУРА И МАГНИТНОРЕЗОНАНСНЫЕ ПАРАМЕТРЫ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ, КВАНТОВОЙ ХИМИИ
И СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР**

01.04.07 — физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Казань — 2006

Работа выполнена на кафедре общей физики и в лаборатории исследования структуры органических соединений Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина»

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Аминова Роза Мухаметовна

Научный консультант: доктор химических наук,
профессор Аганов Альберт Вартанович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Жидомиров Георгий Михайлович
доктор физико-математических наук,
профессор Овчинников Игорь Васильевич

Ведущая организация: Ростовский государственный университет

Защита состоится «2» ноября 2006 г. в «14³⁰» на заседании Диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском государственном университете им. В. И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, КГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н. И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Автореферат разослан «___» сентября 2006 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор

М.В. Ерёмин

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Актуальными задачами современной химической и молекулярной физики и молекулярной биологии являются установление строения и изучение свойств природных и синтетических супрамолекулярных систем. Комплексное использование данных спектроскопии ЯМР высокого разрешения для растворов и твёрдых тел (метод кросс-поляризации магнитно разбавленных спинов в сочетании с вращением образца под магическим углом, ЯМР КП/ВМУ), а также результатов теоретических расчётов констант ядерного магнитного экранирования (ЯМЭ) позволяет значительно расширить круг решаемых задач. В частности, становится возможным сравнительный анализ структуры молекулы в растворе и в твёрдом теле, что позволяет выявить характер влияния ближнего и дальнего окружения молекулы на её строение и свойства и установить определённые закономерности такого влияния.

Интерпретация экспериментально наблюдаемых магнитнорезонансных параметров супрамолекулярных систем представляет собой весьма сложную задачу, поскольку включает в себя необходимость выявления и учёта слабых нековалентных как внутри-, так и межмолекулярных взаимодействий (вандерваальсовы взаимодействия, нетрадиционные водородные связи и т.д.), которые, как стало очевидно к настоящему времени, оказывают существенное влияние на формирование новых физико-химических свойств молекул. Константы ЯМЭ, особенно для тяжёлых ядер, в супрамолекулярных системах не могут быть корректно описаны аддитивным учетом магнитно-анизотропных и электрических вкладов удаленных групп, как это было принято ранее согласно работе Сайки и Слихтера (*Saika A, Slichter C. P., J. Chem. Phys., 1985, V. 22, p. 26*). В таких супрамолекулах необходимо принимать во внимание вариации электронного распределения, обусловленные всеми типами нековалентных взаимодействий во всей молекулярной системе в целом. Большое количество опубликованных в научной литературе работ посвящено выявлению влияния нековалентных взаимодействий на энергетику образования молекулярных кластеров, однако гораздо меньше внимания уделено анализу влияния таких взаимодействий на магнитнорезонансные параметры (в частности, на константы ЯМЭ). Существующий термин «эффекты упаковки» понимается разными исследователями неоднозначно и, в целом, означает некий феноменологический подход к описанию отличий между экспериментальными результатами для разных фаз вещества без объяснения природы таких отличий.

Целью работы является выработка комплексного подхода к анализу экспериментально наблюдаемых констант ядерного магнитного экранирования (ЯМЭ) ^{13}C и ^1H для изучаемого класса соединений в растворе и кристаллической фазе. Выполнение работы потребовало разработки метода, позволяющего моделировать наиболее оптимальные (с энергетической точки зрения) возможные пространственные структуры молекулярного кристалла и сольватной оболочки молекулы и проведения на основе полученных геометрических параметров кластеров квантовохимического расчёта констант ЯМЭ.

Объекты исследования. Для решения поставленной задачи выбран ряд соединений, имеющих в своём составе фенильные фрагменты, вандерваальсовы взаимодействия с участием которых в значительной мере стабилизируют супрамолекулярные системы.

Научная новизна. С целью адаптации метода молекулярной механики к задачам данного исследования предложены потенциалы для учёта вкладов дальнедействующих взаимодействий, эффектов диполь-дипольных взаимодействий, специфических взаимодействий типа слабых водородных связей, а также учёта симметрии пространственной ячейки и периодичности кристаллической решётки. Предложены новые алгоритмы и разработана программа для расчётов геометрической структуры молекулярных кристаллов. На основе анализа различных алгоритмов оптимизации предложены методы для улучшения сходимости результатов и ускорения вычислений.

Впервые предложен способ моделирования элементарной ячейки молекулярного кристалла на основе анализа возможных структур, соответствующих наиболее распространённым пространственным группам симметрии.

Впервые предложен способ и определены граничные условия для сшивки результатов расчёта поверхностей потенциальной энергии при одновременном учёте эффектов связанных с образованием водородных связей и вандерваальсовых взаимодействий (как внутри-, так и межмолекулярных).

Впервые применён комплексный подход для расчёта параметров спектров ЯМР ^{13}C и ^1H в кристаллических образцах и в растворах, сочетающий результаты предложенного модифицированного метода молекулярной механики с методами квантовой химии.

Проведены систематические вычисления констант ЯМЭ молекулярных систем в газовой фазе и молекулярном кристалле, а также молекулярных кластеров, включающих молекулы растворителя. Проведены квантовохимические расчёты констант ЯМЭ с учётом влияния различных растворителей в рамках поляризованной континуальной модели.

Впервые для вандерваальсовых кластеров выявлены закономерности, характеризующие изменение констант ЯМЭ и электронного распределения

в зависимости от межмолекулярного расстояния. Установлены закономерности в изменении констант ЯМЭ от вариации распределения зарядов.

Практическая новизна и значимость. Предложенный комбинированный подход, позволяющий на основе методов молекулярной механики и квантовомеханических методов моделировать структуру молекулярных кристаллов и вычислять теоретические значения констант ЯМЭ, может оказаться полезным при анализе спектров ЯМР КП/ВМУ. Метод построения молекулярных кластеров конечного размера, моделирующих структуру сольватных оболочек и других сложных молекулярных систем может быть востребован при анализе строения супра- и наномолекулярных систем.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивалась комплексным характером выполненных исследований, использованием современных экспериментальных и теоретических методов и концепций с постоянным сравнением полученных данных с имеющимися в литературе. Результаты исследований неоднократно представлялись на отечественных и международных научных конференциях, где они анализировались на предмет достоверности.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Апробация работы. Основные результаты докладывались и обсуждались на VIII, IX, X, XI Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 1999, 2000, 2001, 2002), Молодёжной научной школе «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений» (Казань, 2002), III Всероссийской конференции «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях» (Казань, 2000), I Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Материалы и технологии XXI века», (Казань, 2000), международном семинаре «Современное развитие магнитно-резонансной томографии спектроскопии. Физические основы и применение в медицине и биологии» (Казань, 2001), I и III международных конференциях по новым технологиям и приложениям физико-химических методов для изучения окружающей среды (Ростов-на-Дону, 2001, 2005), VI и VII международных семинарах по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология) (Ростов-на-Дону, 2002, 2004), Юбилейной научной конференции физического факультета КГУ (Казань, 2004), Международной конференции «Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter» (Санкт-Петербург, 2005).

Публикации результатов исследований По материалам диссертации опубликованы 18 работ, из них 4 статьи в центральной печати, 3 — в сборниках статей, 11 — тезисы докладов.

Структура диссертации Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, выводов, приложения и списка литературы (150 наименований).

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность работы, рассмотрены цели и задачи исследования, изложены структура и содержание работы.

В **первой главе** дано описание метода ЯМР кросс-поляризации разбавленных спинов и вращения образца под магическим углом (КП/ВМУ).

В первой главе также приведён обзор научных публикаций, посвящённых применению метода ЯМР КП/ВМУ для изучения структуры молекулярных кристаллов органических соединений. Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время методом ЯМР высокого разрешения возможно изучение структуры широкого класса органических молекул в кристаллической фазе. Тем не менее, анализ полученных данных ЯМР для твердотельных образцов часто затруднён из-за усложнённой, по сравнению со спектрами жидкостей, структуры спектров. Также можно сделать вывод, что для корректной интерпретации особенностей кристаллической структуры обязательным является учёт межмолекулярных взаимодействий, как специфических (водородные связи), так и неспецифических (вандерваальсовы взаимодействия).

Во **второй главе** рассматриваются предложенные изменения в методе молекулярной механики (ММ), позволившие провести моделирование не только структуры изолированных молекул, но и структуры молекулярных кристаллов, а также сольватных оболочек.

Метод ММ был нами дополнен и усовершенствован для учёта специфических межмолекулярных взаимодействий, в частности, для одновременно учёта вандерваальсовых взаимодействий и водородных связей, а также для учёта несвязанных взаимодействий в кристаллической решётке.

С целью адекватного описания межмолекулярных вандерваальсовых взаимодействий нами была использована потенциальная функция Бэкингема, т.к. при рассмотрении плотноупакованных молекулярных структур, в частности, молекулярных кристаллов, становится важным более точное описание энергии взаимодействия на малых расстояниях:

$$E_{vdw} = A \cdot \exp(-B \cdot r) - \frac{C}{r^6} . \quad (1)$$

Для учёта водородных связей нами был использован потенциал вида

$$E_{H-bond} = C/r^{12} - D/r^{10} , \quad (2)$$

который широко применяется для моделирования структуры различных биологических объектов, в частности, протеинов.

Потенциал вандерваальсовых взаимодействий (1) на расстояниях, меньших $2,5 \text{ \AA}$ описывает сильное отталкивание между атомами, в то время как именно в этой области могут образовываться водородные связи с локальным минимумом энергии взаимодействия (2) на расстояниях порядка $1,5 \div 2,0 \text{ \AA}$. Поэтому, при разработке предложенного модифицированного метода ММ, специально вводились граничные условия, позволяющие одновременно учитывать эти эффекты.

«Сшивка» потенциалов в нашей программе производилась путём использования дополнительной взвешивающей функции $s(r)$, такой, что:

$$\begin{aligned} s(r) &= 1, \quad \frac{ds(r)}{dr} = 0 && \text{при } r \leq r_{H-bond} \\ 0 \leq s(r) &\leq 1, && \text{при } r_{H-bond} \leq r \leq r_{VDW} \\ s(r) &= 0, \quad \frac{ds(r)}{dr} = 0 && \text{при } r \geq r_{VDW} \end{aligned} \quad (3)$$

где r_{H-bond} и r_{VDW} — расстояния между атомами, соответствующие минимуму потенциальной энергии для потенциалов (2) и (1), соответственно.

В качестве функции, удовлетворяющей указанному условию, был использован кубической полином, коэффициенты которого находили исходя из граничных условий (3). Полученный в результате «сшивки» потенциал для несвязанных межатомных взаимодействий можно записать в виде:

$$E_{non-bonded} = s(r) \cdot E_{H-bond}(r) + (1 - s(r)) \cdot E_{VDW}(r). \quad (4)$$

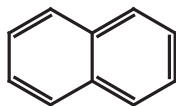
Молекулярный кристалл нами рассматривался в виде совокупности кристаллических ячеек, внутри каждой из которых помещались одна, две или несколько изучаемых молекул в зависимости от выбранной пространственной группы симметрии ячейки. Положение атомов внутри каждой такой элементарной ячейки задавалось декартовыми координатами, отсчитываемыми относительно её геометрического центра. Проводился учёт взаимодействия между молекулами, находящимися в разных ячейках, координаты атомов которых получались трансляционными преобразованиями из координат атомов исходной ячейки. Также была добавлена возможность моделирования кристаллических структур для заданных пространственных групп симметрии ячейки. Поскольку все относительные внутримолекулярные расстояния для молекул, связанных преобразованиями симметрии, идентичны, оказалось возможным лишь однократное вычисление внутримолекулярных (всех связанных и части несвязанных) взаимодействий для каждой такой группы молекул, что позволяет значительно ускорить ход вычислений.

В второй главе также приводится краткий обзор методов расчёта констант ЯМЭ и обосновывается выбор метода градиентно-инвариантных атомных орбиталей (ГИАО) с использованием волновых функций, рассчитанных в рамках метода функционала плотности (DFT) на уровне UB3LYP/6-31G(d,p).

Таблица 1. Размеры элементарных ячеек, соответствующих разным пространственным группам симметрии, рассчитанных для молекулы нафталина (линейные размеры — Å, углы — °, объём ячейки — Å³), а также данные РСА.

Симметрия	Z (Z')	a	b	c	α	β	γ	V/Z
$P2_1$ (РСА)	2 (1)	8,21	5,99	8,64	90,0	122,6	90,0	
$P1$	1 (1)	4,95	5,33	7,25	76,4	83,1	76,4	179,1
$P1$	2 (2)	6,91	7,09	7,78	105,5	102,1	90,8	358,7
$P\bar{1}$	2 (1)	6,72	7,75	7,91	77,5	76,9	70,1	373,4
$P2_1$	2 (1)	8,08	5,87	8,45	90,0	116,3	89,9	354,0
$P\bar{1}$	4 (2)	8,60	8,58	10,63	73,8	89,9	69,5	724,9
$P2_1/a$	4 (1)	8,32	9,52	9,64	90,0	104,5	90,0	738,9
$P2_1/c$	4 (1)	9,97	9,71	10,04	105,0	90,2	105,0	720,4

В **третьей главе** приведены результаты апробации предложенного в гл. 2 метода на примере ряда соединений (I, II) для которых имелись литературные данные о кристаллической структуре, полученные методом РСА, а также результаты применения разработанного подхода для анализа спектров ЯМР поликристаллических образцов соединений (III), (IV) и (V).



I

Для молекулы нафталина нами были рассчитаны несколько возможных структур элементарной ячейки кристалла с различными пространственными группами симметрии и разным количеством независимых молекул в ячейке. Геометрические характеристики полученных кристаллических структур приведены в табл. 1, из которой видно, что наибольшей плотностью (наименьшим объёмом элементарной ячейки, приходящейся на одну молекулу V/Z) обладают структуры, содержащие по две молекулы в элементарной ячейке и с симметрией ячейки $P\bar{1}$ (V/Z 179,3 Å³) и $P2_1$ (V/Z 177,0 Å³). Такие результаты хорошо согласуются с литературными данными РСА — из эксперимента следует, что кристалл нафталина обладает симметрией $P2_1$. Рассчитанные размеры ячейки для группы $P2_1$ также близки к экспериментально измеренным (табл. 1).

Энергетические параметры рассчитанных структур приведены в табл. 2. Из анализа полученных значений можно сделать вывод, что наиболее стабильной из всех рассмотренных структур также является кристаллическая ячейка с симметрией $P2_1$.

С целью апробации, предложенного подхода нами были проведены вычисления геометрической структуры кристаллических ячеек молекулы 5-(*p*-метилбензоил)-1,3-диоксана (II), для различных пространственных групп

Таблица 2. Результаты вычислений энергетических характеристик кристаллических структур (энергия взаимодействия атомов внутри элементарной ячейки кристалла E_{intra} , энергия взаимодействия атомов одной ячейки с атомами соседних ячеек E_{inter} , энтальпия сублимации ΔH_s , энергия напряжения изолированной молекулы E_g , удельные значения, ккал/моль) для молекулы нафталина

Симметрия	Z (Z')	g	E_{intra}	E_{inter}	ΔH_s
$P1$	1 (1)	-9,9828	-9,9818	-7,8616	-2,8697
$P1$	2 (2)	-9,9828	-17,7631	-3,1653	-2,0640
$P\bar{1}$	2 (1)	-9,9828	-13,0545	-6,7145	-3,2590
$P2_1$	2 (1)	-9,9828	-13,9430	-7,1761	-4,1648
$P\bar{1}$	4 (2)	-9,9828	-14,2472	-6,5998	-3,7406
$P2_1/a$	4 (1)	-9,9828	-12,4187	-7,6748	-3,9014
$P2_1/c$	4 (1)	-9,9828	-11,0301	-7,3935	-2,9257

симметрии. Наилучшее согласие геометрических параметров (размеры ячейки, длины связей, валентные и двугранные углы) с имеющимися данными РСА наблюдается для структуры с пространственной группой симметрии $P2_1/c$.

Для проверки предложенного комбинированного подхода к вычислению магнитнорезонансных параметров, соединение (II), было нами изучено с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C высокого разрешения в поликристалле. В таблице 3 приведены экспериментальные значения констант ЯМЭ ядер ^{13}C и результаты квантовохимических вычислений методом ГИАО с волновыми функциями рассчитанными в рамках метода функционала плотности в программе Gaussian 98. При этом использовались геометрические структуры молекулярных кристаллов, полученных методом, описанным ранее в гл.2. Наблюдается достаточно удовлетворительное согласие между экспериментальными значениями констант ЯМЭ и рассчитанными теоретически для элементарной ячейки кристалла с симметрией $P2_1/c$, определённой ранее как предпочтительной.

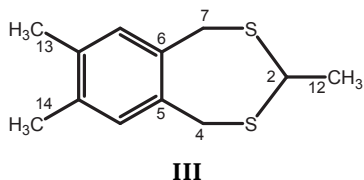
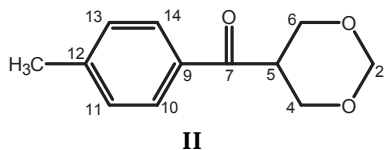
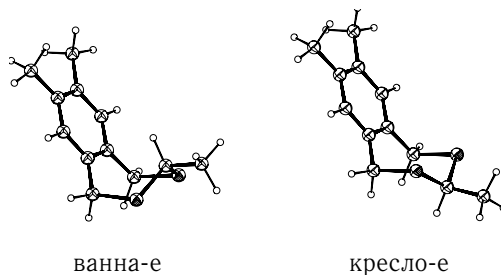


Таблица 3. Результаты вычислений констант ЯМЭ ядер ^{13}C для нескольких рассчитанных кристаллических структур для соединения II. Приведены также экспериментальные значения, полученные методом ЯМР КП/ВМУ

Атомы	Эксперимент ЯМР КП/ВМУ	Расчёт (симметрия $P1$)	Расчёт (симметрия $P2_1/c$)
C2	38,7	48,97	36,27
C4, C6	78,5	72,38	77,04
C5	94,2	99,09	97,15
C7	176,4	184,02	180,15
C9		118,71	124,86
C10		134,63	136,70
C11		130,40	129,52
C12	121–148	143,97	142,92
C13		130,54	127,14
C14		130,85	127,35
C15		25,76	23,52

Конформационная структура и внутримолекулярная подвижность 2,9,10-триметил-1,3-дитиа-5,6-бензоциклопентена (III) в растворе были хорошо изучены ранее с помощью метода динамического ЯМР. Из низкотемпературных (188–193 К) спектров ЯМР ^1H удалось выяснить, что в растворах соединение (III) существует в виде смеси двух конформеров — кресло-е и ванна-е:



Для установления пространственной структуры молекул данного соединения в кристалле соединение (III) было также изучено нами методом ЯМР ^{13}C КП/ВМУ, и на основе сравнения величин химических сдвигов ядер углерода было показано, что в поликристалле существует только конформация кресло-е. Для более детального анализа возможных вариантов

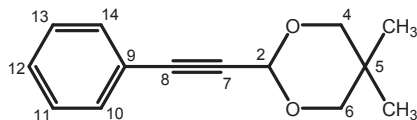
Таблица 4. Результаты вычисления констант ядерного магнитного экранирования ядер ^{13}C для модельных структур кристаллической ячейки с различной симметрией для соединения III и экспериментальные значения, полученные методом ЯМР ^{13}C КП/ВМУ

Конф.	Симметрия	C2	C4,7	C5,6	C12	C13	C14
ванна-е	изол.	42,8	33,9; 33,9	132,1; 132,0	18,1	18,5	18,5
	$P1$	44,1	34,2; 32,0	131,4; 132,0	18,1	18,9	19,1
	$P\bar{1}$	41,6	34,0; 32,4	131,7; 132,2	19,6	19,6	19,5
	$P2_1$	42,2	33,6; 30,9	131,2; 131,9	17,9	19,0	19,2
	$P2_1/c$	42,6	34,8; 31,9	132,0; 132,2	18,5	21,0	22,5
кресло-е	изол.	52,6	37,6; 38,4	138,0; 138,1	22,9	18,0	18,0
	$P1$	50,3	37,1; 37,7	137,6; 137,9	22,2	18,7	18,6
	$P\bar{1}$	50,8	37,0; 37,6	137,7; 137,6	22,4	18,7	19,2
	$P2_1$	49,6	37,0; 37,8	137,8; 137,8	22,1	18,6	18,6
	$P2_1/c$	48,4	36,7; 37,5	137,1; 137,5	22,2	20,4	18,9
кресло-е	эксп.	50,9	37,0	137,8	22,4	22,4	18,6

упаковки молекул данного соединения в поликристалле нами были промоделированы структуры молекулярных кристаллов обоих конформеров соединения (III) для нескольких наиболее распространённых пространственных групп симметрии. Для полученных пространственных структур также были рассчитаны константы ЯМЭ (табл. 4).

Сравнение рассчитанных значений констант ЯМЭ с экспериментальными измеренными позволяет сделать вывод, что наиболее вероятной схемой упаковки молекул в кристалле для соединения (III) является упаковка конформера кресло-е в ячейке с пространственной симметрией $P2_1$. Следует отметить, что этой структуре соответствует также максимальная плотность упаковки (минимальный объем, приходящийся на одну молекулу).

Спектры ЯМР ^{13}C 2-фенилэтинил-5,5-диметил-1,3-диоксана(IV), записанные ранее для раствора и поликристалла, показывают необычную сложную структуру сигналов метильных групп в поликристаллическом образце (рис.1). Нами были рассчитаны возможные структуры



IV

кристаллических ячеек, содержащих одну и, особенно, две кристаллографически неэквивалентные молекулы (т.е. не связанных ни одним из возможных для данной пространственной группы преобразований симметрии) соединения (IV). Размеры рассчитанных кристаллических ячеек приведены

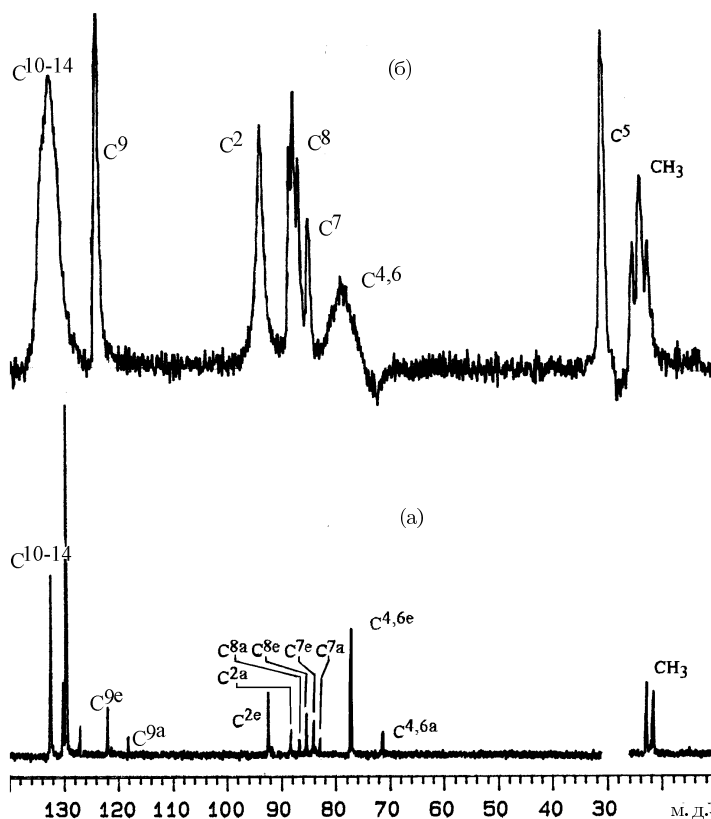


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C 2-фенилэтинил-5,5-диметил-1,3-диоксана в растворе $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (а) и $^{13}\text{СКП/ВМУ}$ поликристалла (б).

в табл. 5. Так же, как и для предыдущих соединений, для полученных в результате геометрических параметров молекул были рассчитаны значения констант ЯМЭ.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможном способе упаковки молекул соединения (IV) в кристалле, как «голова к хвосту» (рис 2), и позволяють объяснить особенности спектра ЯМР поликристалла данного соединения: элементарная ячейка молекулярного кристалла содержит две молекулы с различной геометрической структурой и различным магнитным окружением. Это отличие, которое наиболее велико для метильных групп в положении 5, приводит к разным значениям констант ЯМЭ для этих групп в каждой из этих молекул. Поэтому в спектре ЯМР

Таблица 5. Геометрические параметры (линейные размеры — Å, Å, углы — °, объём ячейки — Å³) элементарных ячеек молекулярных кристаллов, рассчитанных для молекулы соединения (IV)

Симметрия	<i>Z</i> (<i>Z'</i>)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	<i>V</i> (<i>V</i> / <i>Z</i>)
Ванна-е								
<i>P</i> 1	1 (1)	5,19	7,83	8,01	83,2	88,4	88,6	324 (324)
<i>P</i> $\bar{1}$	2 (1)	8,23	8,93	9,66	109,1	90,3	104,5	647 (324)
<i>P</i> 2 ₁	2 (1)	6,85	9,20	11,47	93,6	107,1	92,0	690 (345)
<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4 (1)	10,06	10,75	11,41	90,0	90,3	91,2	1276 (319)
Кресло-е								
<i>P</i> 1	1 (1)	5,12	7,84	9,89	82,3	75,0	75,0	370 (370)
<i>P</i> $\bar{1}$	2 (1)	8,04	8,48	9,60	71,3	86,0	77,9	638 (319)
<i>P</i> 2 ₁	2 (1)	8,49	8,69	8,70	89,9	90,1	89,9	612 (306)
<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4 (1)	10,79	11,45	10,19	89,8	90,9	90,0	1261 (315)

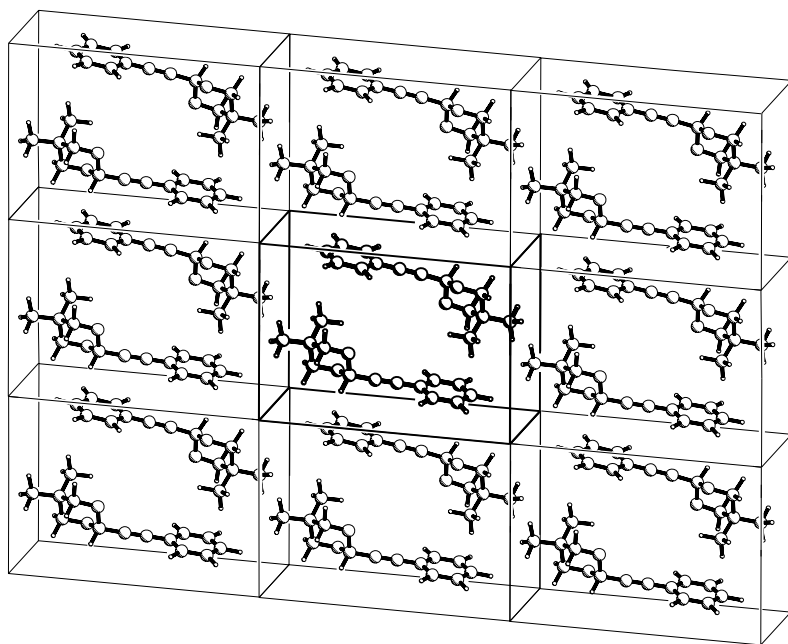


Рис. 2. Модельная кристаллическая структура соединения IV. Симметрия ячейки *P*1. Две независимых молекулы в ячейке.

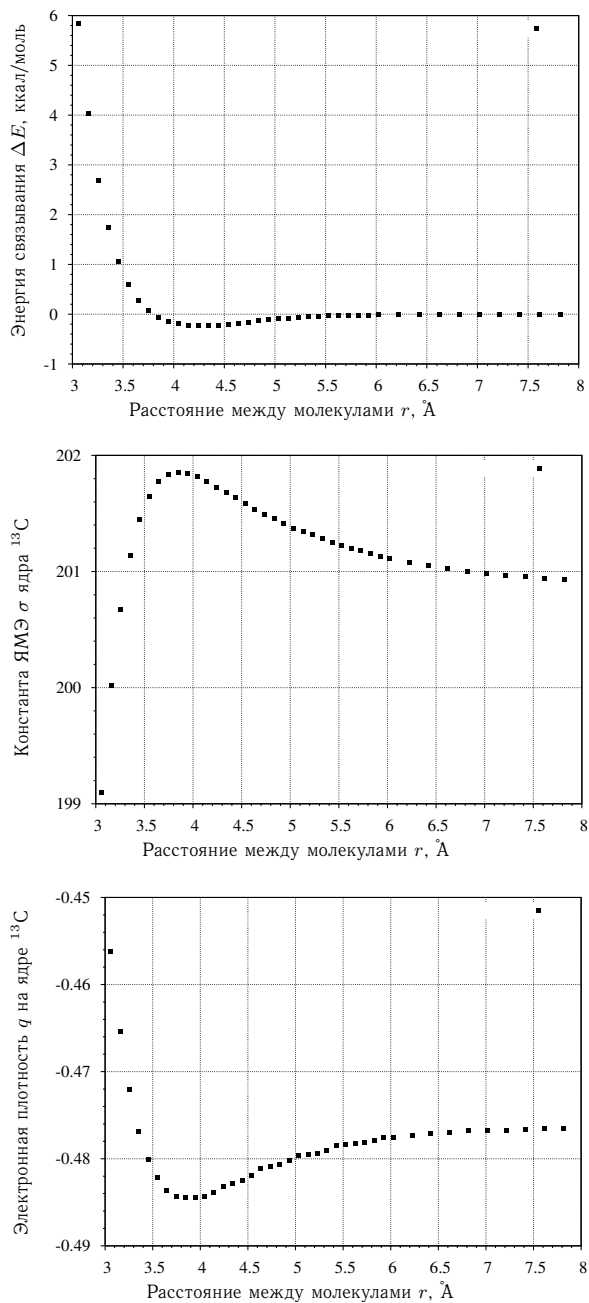


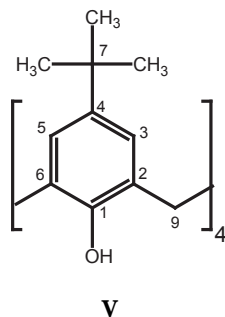
Рис. 3. Зависимости энергии связывания, электронной плотности и констант ЯМЭ для кластера из молекул метана и бензола.

должны наблюдаться 2 группы из 2 линий (соответствующих аксиальному и экваториальному положению этих метильных групп) каждая. При этом значения теоретически полученных констант ЯМЭ для двух из этих четырёх линий весьма близки (33,8 м.д. и 33,7 м.д.) что при обычной для спектров КП/ВМУ ширине линии ЯМР должно приводить к наблюдению в спектре трёх линий, что полностью соответствует полученным ранее экспериментальным данным. Для анализа механизмов влияния окружения молекулы (IV) на её магнитнорезонансные параметры нами были рассчитаны зависимости констант ЯМЭ и электронных плотностей q для кластеров, состоящих из одной, трех и девяти кристаллических ячеек.

Для анализа роли слабых вандерваальсовых взаимодействий нами были проведены расчёты для некоторых систем (кластеры молекулы бензола с молекулами метана и ацетилена), которые моделируют фрагменты молекулярных кластеров, рассмотренных выше. Были получены и проанализированы зависимости энергии кластера, электронной плотности на ядрах ^{13}C и ^1H и констант ЯМЭ от расстояния между молекулами. Некоторые из полученных зависимостей приведены на рис. 3. Анализ полученных зависимостей позволяет сделать вывод, что в данном случае (для вандерваальсовых кластеров) применяемое обычно разделение вкладов в константы ЯМЭ на диамагнитный, парамагнитный и т.п. не применимо, поскольку используемые в таком разложении параметры не трансферабельны, и их значения сами по себе зависят от магнитного окружения.

Спектры ЯМР КП/ВМУ третбутилкаликс[4]арена (V) и комплекса третбутилкаликс[4]арена с молекулой толуола приведены на рис. 5. Сигнал от толуола оказывается сдвинутым относительно своего положения в растворе в сторону сильных магнитных полей, причём сигнал от метильной группы (CH_3) смещён сильнее, чем сигнал от фенильного кольца (табл. 6).

Проведённые расчёты структур (рис. 4) таких комплексов показывают, что атомы молекулы толуола находятся от атомов молекулы каликсарена на расстояниях, характерных для вандерваальсовых комплексов. Расчёты констант ЯМЭ для изолированной молекулы толуола и полученных структур комплекса «гость»–«хозяин» позволяют сделать вывод, что наблюдаемое экспериментально смещение сигналов ЯМР молекулы толуола можно объяснить влиянием фенильных колец молекулы каликсарена на ядра ^{13}C толуола-«гостя», помещённого в полость каликсарена-«хозяина».



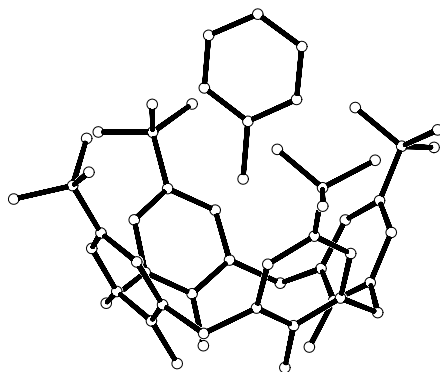


Рис. 4. Структура комплекса «гость-хозяин», образованного молекулами каликсарена(V) и толуола. Атомы водорода условно не показаны.

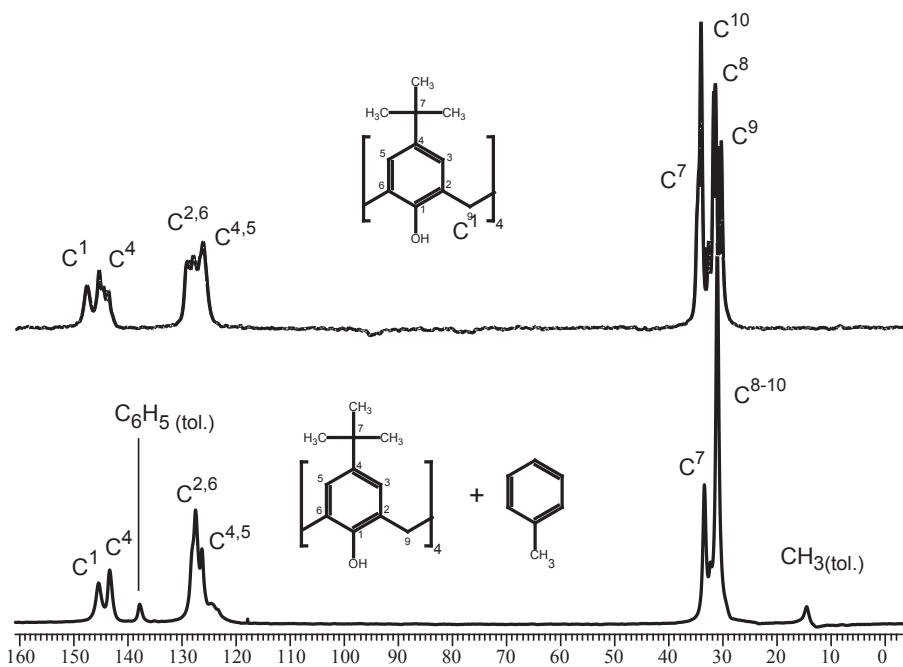


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{13}C КП/ВМУ трет-бутилкаликс[4]арена(V) (сверху) и его комплекса с молекулой толуола (внизу).

Таблица 6. Экспериментально полученные константы ядерного магнитного экранирования ^{13}C для молекулы толуола в растворе, поликристаллическом комплексе с молекулой каликсарена(V) и рассчитанные теоретически значения для изолированной молекулы и комплекса

	группа CH_4	группа C_6H_5
ЯМР раствора	21,4	137,7
ЯМР КП/ВМУ комплекса	15,2	138,8
теор. изол. мол.	25,7	115,77
теор. комплекс	18,6	124,39

Четвёртая глава посвящена учёту влияния растворителя на константы ЯМЭ. Учёт влияния растворителя проводился нами двумя методами: в рамках супермолекулярного подхода и в рамках поляризованной континуальной модели (PCM). Расчёты электронной и пространственной структуры молекулярных систем в рамках PCM проводились нами с использованием метода UB3LYP/6-31G(d,p) по программе GAMESS. Расчёты констант ЯМЭ с использованием полученной таким образом геометрии показали, что применение континуальной модели не позволяет достаточно успешно описать влияние растворителя на параметры ЯМР растворенной молекулы. Результаты отражают только тенденцию изменения химических сдвигов в большинстве случаев.

Для расчётов в приближении «супермолекулы» сольватная оболочка для различного числа молекул растворителя конструировалась нами в соответствии с описанным в главе 2 алгоритмом. Из рассмотрения полученных структур (рис. 6), можно видеть, что расстояния от растворенной молекулы до ближайших атомов имеют порядок $2,6 \div 3 \text{ \AA}$, что указывает на хорошее согласие как с экспериментальными данными для димеров двухатомных молекул N_2 и O_2 , так и с результатами неэмпирических квантовомеханических расчётов высокого уровня точности для димеров молекул средних размеров.

Пять молекул ацетона ориентированы вокруг молекулы метана по поверхности, близкой к сферической (рис. 6, а). При этом молекулы ацетона расположены друг от друга на расстояниях порядка $2,01 \div 2,0 \text{ \AA}$, что позволяет говорить о наличии слабых водородных связей типа $\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}$ между молекулами ацетона.

Для кластеров, образованных молекулами бензола (рис. 6, б) можно видеть, что ближайшие расстояния от атомов молекулы CH_4 до атомов молекулы растворителя составляют $\approx 3 \text{ \AA}$, что также согласуется с литера-

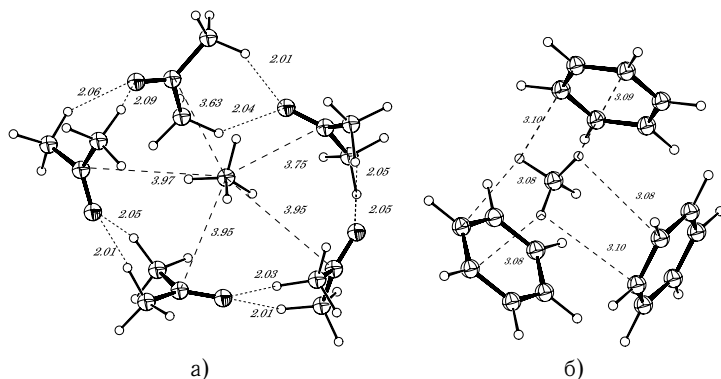


Рис. 6. а) Молекула метана в окружении пяти молекул ацетона; б) молекула метана в окружении трёх молекул бензола.

турными данными о межмолекулярных расстояниях в кластерах со слабым нековалентным взаимодействием.

Анализ полученных результатов показывает, что наблюдаемое изменение химических сдвигов в таком супермолекулярном подходе обусловлено, в основном, влиянием сольватной оболочки, окружающей растворенную молекулу. С изменением числа молекул растворителя длина связи $C-H$ растворённой молекулы меняется незначительно (не более чем на 0.003 \AA для всех рассмотренных кластеров). Изменения валентных углов также недостаточно велики, чтобы объяснить изменение констант ЯМЭ только за счёт изменения геометрической структуры молекулы.

Проведённые нами расчёты геометрической структуры (табл. 7) кластеров молекулы соединения (III) с молекулами растворителя (сероуглерод), для обоих экспериментально наблюдаемых конформеров показали, что под влиянием сольватной оболочки происходит незначительная деформация молекулы в сторону «твист»-конформации, причём для конформации «ванна» эта деформация проявляется сильнее, чем для конформации «кресло», т.е. конформация «кресло» является более стабильной, что хорошо согласуется с накопленными экспериментальными данными (доля «кресло-е» конформера в сероуглероде 0,85).

Для полученных пространственных структур были также рассчитаны константы ЯМЭ для ядер ^{13}C (табл. 8). Рассчитанные значения находятся в хорошем согласии с экспериментально наблюдаемыми, причём увеличение числа молекул растворителя позволяет получить рассчитанные значения, более близкие к экспериментальным.

Таблица 7. Молекула соединения (III) в сероуглероде. Геометрические параметры (валентные и торсионные углы, °).

параметр	Газ	2(<i>CS</i> ₂)	4(<i>CS</i> ₂)	6(<i>CS</i> ₂)
boat				
$\theta_{S1-C2-S3}$	116.48	117.06	116.92	115.72
$\theta_{C2-S3-C4}$	101.51	102.56	102.53	102.43
$\theta_{C2-S1-C7}$	101.50	102.13	102.09	102.03
$\phi_{C2-S3-C4-C5}$	27.89	25,83	24.58	23.69
$\phi_{C2-S1-C7-C6}$	28.03	30,09	31.47	31.49
chair				
$\theta_{S1-C2-S3}$	115.55	115.88	115.36	115.28
$\theta_{C2-S3-C4}$	100.24	100.46	100.13	100.02
$\theta_{C2-S1-C7}$	100.29	100.47	100.38	100.22
$\phi_{C2-S3-C4-C5}$	85.76	85.35	85.36	85.51
$\phi_{C2-S1-C7-C6}$	85.84	85.71	86.27	86.21

Таблица 8. Молекула (III) в сероуглероде. Константы ядерного магнитного экранирования.

Атом	Газ	2(<i>CS</i> ₂)	4(<i>CS</i> ₂)	6(<i>CS</i> ₂)	Эксперимент
boat					
C2	50,04	50,00	51,35	52,38	51,92
C4,7	34,68	35,14	37,06	39,06	37.29
C5,6	125,45	125,8	126,22	127,77	136.8
chair					
C2	51,57	50,93	50,36	48,4	42,63
C4,7	43,53	41,61	41,19	39,14	33,25
C5,6	125,45	125,8	126,22	127,77	130,1

Выводы

1. На основании комплексного использования модифицированного метода молекулярной механики и квантовохимических расчётов констант ядерного магнитного экранирования изучены спектры ЯМР ряда соединений в кристаллической фазе и в растворах.
2. Предложены следующие усовершенствования метода ММ: потенциалы для учёта вкладов дальнедействующих взаимодействий, эффектов диполь-дипольных взаимодействий, специфических взаимодействий типа водородных связей. Реализована возможность учёта взаимодействия молекул кристаллической ячейки с ближайшим окружением, а так же учёта пространственных групп симметрии при моделировании кристаллической ячейки. На основе анализа различных алгоритмов оптимизации предложены методы для улучшения сходимости результатов и ускорения вычислений. Предложен метод, позволяющий производить построение молекулярных кластеров конечного размера, позволяющий моделировать структуру сольватных оболочек и других сложных молекулярных систем.
3. Апробация предложенного метода, проведённая для кристаллических структур нафталина и 5-(*p*-метилбензоил)-1,3-диоксана, и сравнение с литературными данными РСА позволяет сделать вывод, что предложенный метод даёт возможность получать структуры, адекватные экспериментально наблюдаемым. Предложенный алгоритм поиска строения кластеров позволяет выбрать наиболее подходящие структуры как на основе сравнения энергии полученных кластеров, так и на основе принципа плотной упаковки (сравнения плотности полученных модельных кристаллов). Были получены спектры ЯМР ^{13}C КП/ВМУ для (*p*-метилбензоил)-1,3-диоксана и 2,9,10-триметил-1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептена, сравнение экспериментальных и рассчитанных значений констант ЯМЭ показало, что наилучшее их согласие наблюдается для структур с минимальной энергией и максимальной плотностью.
4. Для соединения 2-фенилэтинил-5,5-диметил-1,3-диоксана с помощью предложенного метода удалось объяснить сложную структуру спектров ЯМР КП/ВМУ. Наиболее вероятной (как с энергетической так и с точки зрения максимальной упаковки) оказалась структура с двумя кристаллографически неэквивалентными молекулами в кристаллической ячейке. Вычисления, проведённые с учётом нескольких ячеек

улучшает согласие с экспериментом и свидетельствует о влиянии межмолекулярных взаимодействий на магнитные свойства молекул в кристаллах.

5. Проведены расчёты пространственной структуры и констант ЯМЭ молекулы трет-бутил каликс[4]арена и комплекса этой молекулы с молекулой толуола. На основании сравнения этих данных с полученными спектрами ^{13}C ЯМР КП/ВМУ можно сделать вывод, что молекула толуола в комплексе ориентирована метильной группой внутрь молекулярной полости каликсарена.
6. Рассчитаны пространственные структуры молекулярных кластеров молекул метана и 2,9,1-триметил-1,3-дитиа-бензоциклопептена (для конформаций «кресло»-е и «ванна»-е) в окружении разного количества молекул растворителя. Для полученных структур проведены расчёты констант ядерного магнитного экранирования с учётом электронной корреляции квантовохимическими методами в рамках метода функционала плотности уровня B3LYP/6-31(d,p) и использования GIAO.
7. На основе полученных результатов моделирования растворителя на магнитнорезонансные параметры можно сделать вывод, что применение континуальной модели не даёт результатов, адекватных экспериментальным, тогда как применение предложенного подхода построения больших молекулярных кластеров при увеличении количества молекул растворителя приводит к лучшему согласию рассчитанных и экспериментальных значений.

Публикации по теме диссертации

1. *Julmetov, A. R.* Structure of molecules in crystalline lattice obtained by a modified method of molecular mechanics: calculation of ^{13}C chemical shifts / A. R. Julmetov, R. M. Aminova, A. V. Aganov // *Applied magnetic resonance*. — 2005. — Vol. 26. — Pp. 317–326.
2. *Julmetov, A. R.* Calculations of intermolecular interactions and its influences on structure and ^{13}C , ^1H magnetic shielding constants of solute molecules / A. R. Julmetov, R. M. Aminova, A. V. Aganov // *Applied magnetic resonance*. — 2005. — Vol. 29. — Pp. 277–285.
3. *Клочков, В. В.* Конформации 1,5-дигидро-3,7,8-триметил-2,4-бензодитиепина в различных растворителях и твердой фазе. Данные ЯМР. / В. В. Клочков, А. И. Рахматуллин, А. Р. Юльметов, А. В. Аганов // *Ж. общ. химии*. — 1998. — Т. 68. — С. 837–841.
4. *Каратаева, Ф. Х.* Структура и внутримолекулярная подвижность п-(тио)фосфорил(тио)амидов. XIII. Структура N-фенил-N'(диизопропокситиофосфорил)тиомочевины. / Ф. Х. Каратаева, А. Р. Юльметов, А. В. Забиров и др. // *Ж. общ. химии*. — 2005. — Т. 75, № 6. — С. 908–911.
5. *Юльметов, А. Р.* Расчет геометрических параметров и констант ядерного магнитного экранирования 2-фенилэтинил-5,5-диметил-1,3-диоксана в кристаллической решетке / А. Р. Юльметов, Р. М. Аминова, А. В. Аганов // *Новости ЯМР в письмах*. — 2002. — Т. 1-2. — С. 1263–1268.
6. *Юльметов, А. Р.* Моделирование влияния среды на геометрические и магнитные свойства молекул в рамках континуальной модели с учетом специфической сольватации / А. Р. Юльметов, Р. М. Аминова, А. В. Аганов // Структура и динамика молекулярных систем. Сборник статей. Выпуск XI. — Казань, 2004. — Т. 2. — С. 94–96.
7. *Юльметов, А. Р.* Расчет геометрических параметров и констант ядерного магнитного экранирования 2-фенилэтинил-5,5-диметил-1,3-диоксана в кристаллической решетке / А. Р. Юльметов, Р. М. Аминова, А. В. Аганов // Новые аспекты применения магнитного резонанса. Сб. трудов молодёжной научной школы «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений». — Казань, 2002. — С. 170–174.
8. *Брусько, В. В.* Комплексы тиофосфорилированных тиомочевин. Данные ЯМР / В. В. Брусько, А. И. Рахматуллин, А. Р. Юльметов и др. //

Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях. Тезисы докладов. — Казань, 2000. — С. 105.

9. *Каратаева, Ф. Х.* Экспериментальное и теоретическое изучение строения N-фенил,N'(диизопропокситиофосфорил-тио)мочевины / Ф. Х. Каратаева, А. Р. Юльметов и др. // III Всероссийская конференция «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях». Тезисы докладов. — Казань, 2000. — С. 108.
10. *Юльметов, А. Р.* Моделирование структуры молекулярных кластеров методом молекулярной механики / А. Р. Юльметов, А. И. Рахматуллин, А. В. Аганов // Международная конференция по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды, включая секции молодых ученых Научно-образовательных центров России. Материалы конференции. Ростов-на-Дону, 25-28 сентября 2001 г. — Ростов-на-Дону, 2001. — С. 134–135.
11. *Юльметов, А. Р.* Программа для вычисления структуры молекулярных кристаллов в рамках метода молекулярной механики / А. Р. Юльметов, А. И. Рахматуллин, А. В. Аганов // VIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». — Казань–Москва–Йошкар-Ола–Уфа, 2001. — С. 82.
12. *Karataeva, F. K.* NMR experimental and theoretical studing of the intramolecular mobility of N–phenil–N'(diizopropoxythiophosphorilthio)urea / F. K. Karataeva, A. R. Julmetov, A. V. Aganov // Международный семинар «Современное развитие магнитно-резонансной томографиии спектроскопии. Физические основы и применение в медицине и биологии», 11-13 июня, Казань». — Казань, 2001. — С. 63.
13. *Юльметов, А. Р.* Спектры КР/ВМУ и расчеты геометрических параметров и констант ядерного магнитного экранирования для ряда молекулярных кристаллов / А. Р. Юльметов, Р. М. Аминова, А. В. Аганов // X Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», сборник тезисов докладов и сообщений, 30 июня – 4 июля 2003 г. — Казань–Москва–Йошкар-Ола–Уфа, 2003. — С. 82.
14. *Юльметов, А. Р.* Моделирование влияния среды на геометрические и магнитные свойства молекул в рамках континуальной модели с учетом специфической сольватации / А. Р. Юльметов, Р. М. Аминова, А. В. Аганов // X Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», сборник тезисов докладов и сообщений, 30

июня – 4 июля 2003 г. — Казань–Москва–Йошкар-Ола–Уфа, 2003. — С. 82.

15. *Юльметов, А. Р.* Межмолекулярные взаимодействия и их влияние на структуру и константы ядерного магнитного экранирования ^{13}C и ^1H / А. Р. Юльметов, Р. М. Аминова, А. В. Аганов // Юбилейная научная конференция физического факультета. Программа. Сборник тезисов. Казань, 10 ноября 2004 г. — Казань, 2004. — С. 88.
16. *Юльметов, А. Р.* Моделирование влияния среды на структуру и константы ядерного магнитного экранирования / А. Р. Юльметов, Р. М. Аминова, А. В. Аганов // IV Всероссийская конференция «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях». Сборник тезисов. Казань, 4–7 апреля 2005 года. — Казань, 2005. — С. 103.
17. *Аганов, А. В.* Теоретическое изучение влияния слабых невалентных взаимодействий на структуру и параметры ЯМР ассоциатов / А. В. Аганов, Р. М. Аминова, А. А. Нафикова, А. Р. Юльметов // III Международная конференция по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды, включая секции молодых ученых Научно-образовательных центров России. Материалы конференции. Ростов-на-Дону, 21-25 марта 2005 г. — Ростов-на-Дону, 2005. — С. 57–58.
18. *Julmetov, A. R.* Van der Waals and H-bond interactions and their influences on the structure and chemical shifts of a molecule in solution / A. R. Julmetov, R. M. Aminova, A. V. Aganov // International Symposium and Summer School in “Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter”, 20nd Meeting “NMR in Life Sciences”, 11-15 July 2005, Saint-Petersburg. — Saint-Petersburg, 2005. — P. 79.